

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.333.4

СИГМАТРОПНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АЛЛИЛВИНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КАРБАНИОНОВ СН-КИСЛОТ

В. С. ОВСЕПЯН, А. В. БАБАХАНЫАН и С. Т. КОЧАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 28 XII 2004

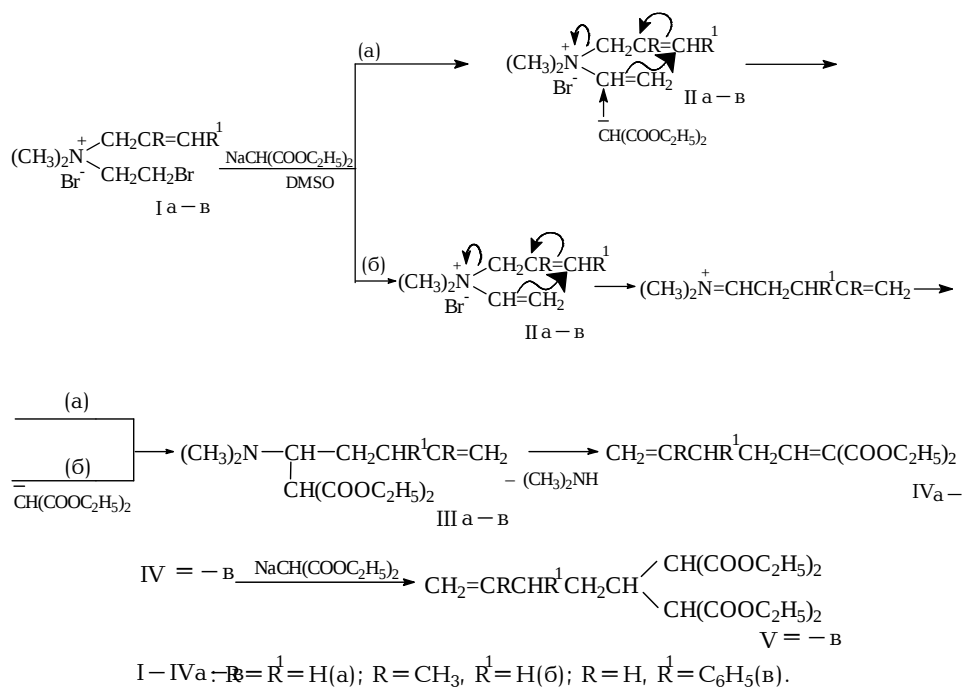
Аммониевые соли, содержащие наряду с β, γ -двойной связью α, β - или потенциально α, β -двойную связь, в присутствии карбанионов СН-кислот подвергаются 3,3-перегруппировке с включением карбанионов и элиминированием диметиламина. В отличие от солей, содержащих группы аллильного типа, соли с группой пропаргильного типа не участвуют в перегруппировке.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

А.Т.Бабаян с сотр. было найдено, что аммониевые соли, содержащие β, γ - и потенциальные α, β -непредельные группы, под действием основных агентов подвергаются перегруппировке-расщеплению с образованием вторичных аминов и карбонильных соединений [1]. Аналогичная перегруппировка в отсутствие щелочи с образованием иммониевой соли была описана Бранноком [2]. В ходе исследований аммониевых солей аналогичного строения нами обнаружено, что бромистый диметилаллил(β -бромэтил)аммоний Ia под действием малоната натрия образует продукт перегруппировки с включением малонат-аниона и элиминированием диметиламина [3]. В настоящей работе установлено, что в ту же реакцию могут вовлекаться и аммониевые соли с аллильной, металильной, цинамильной группами.

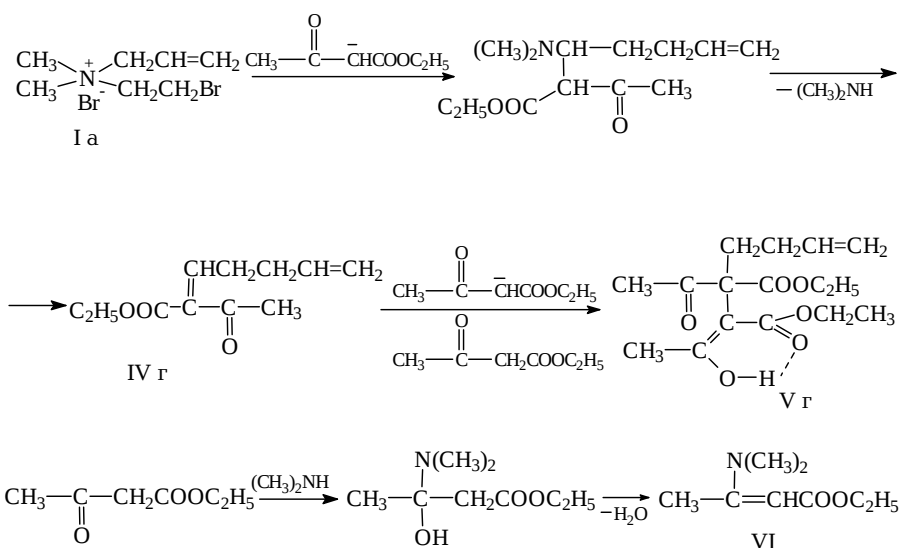
Реакцию можно представить либо по схеме, предложенной А.Т. Бабаян (а), с атакой нуклеофила по α -углеродному атому винильной группы [1], либо по схеме Браннока (б), шестичленного циклического переноса с последующим присоединением карбаниона к образованной иммониевой соли [2]. Отметим,

что в схеме Браннока направление перемещения электронного облака (от винильной группы к аммониевому азоту) вызывает сомнение. На самом деле, перемещение должно происходить в противоположном направлении.

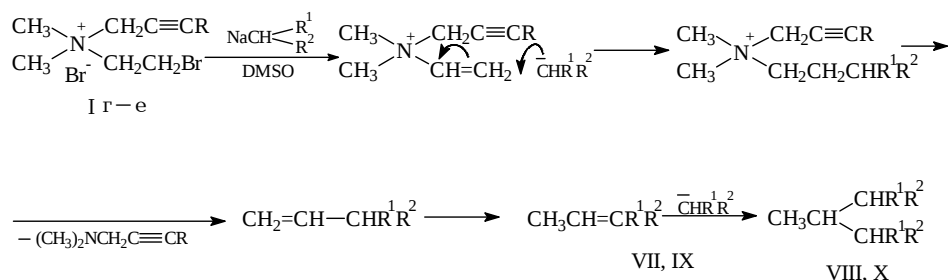


При взаимодействии солей Ia-в с натриймалоновым эфиром наряду с соединениями IVa-в получают также высококипящие вещества Va-в, обязанные, по-видимому, своим происхождением присоединению малонового эфира к соединениям с активированной двойной связью IVa-в по реакции Михаэля.

Направление реакции не меняется при переходе к натрийацетоуксусному эфиру, в результате взаимодействия которого с солью Ia образуются соединения IVг, Vг. Одновременно был выделен енамин VIг, который образуется, по-видимому, взаимодействием отщепившегося от промежуточного аминсоединения диметиламина с ацетоуксусным эфиром.



Попытка вовлечь в аналогичную перегруппировку соли Iг-ж с группами пропаргильного или потенциально пропаргильного типа не привела к успеху. Согласно полученным данным, тройная связь изучаемых солей не участвует в реакции, а α, β -двойная связь образует с натриймалоновым или натрийацетоуксусным эфиром продукты присоединения, переходящие в результате гофмановского расщепления в диметил-2-алкиниламины и винилпроизводные малоновой или ацетоуксусной кислоты, присоединяющие молекулу натриймалонового или ацетоуксусного эфира. Реакцию в общем виде можно представить по схеме:



Не исключена и возможность образования ацетилена с последующим присоединением к нему малоната натрия.

Такое резкое отличие поведения солей Iг-ж с группой пропаргильного типа от солей Ia-в с группой аллильного типа, по всей вероятности, обусловлено стерическими факторами.

Соль с 3-хлор-2-бутенильной группой Iж может участвовать в реакции как после предварительного дегидрохлорирования (а), так и непосредственно (б). Исходя из полученных данных можно предположить, что соль Iж участвует в реакции по направлению (а) с предварительным дегидрохлорированием, а промежуточный продукт, как и все соли с ацетиленовой связью, в целевой реакции не участвует.

Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа продуктов перегруппировки солей I
а-ж

Исход- ная соль	Основной агент	Продукт реакции	Выход, %	Т.кип., °C (P, мм рт ст)	n_D^{20}	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
						С	Н		С	Н
Ia	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	IVa	40	111 – 114/2	1,4350	63,32	7,51	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$	63,72	7,96
		Va	8	152 – 155/1	1,4560	58,93	7,22	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8$	59,40	8,8
Iб	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	IVб	12	119 – 122/1	1,4380	64,44	7,81	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$	65,00	8,30
		Vб	42,8	173 – 175/1	1,4535	59,38	7,56	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_8$	60,00	8,00
Iв	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	IVв	5	122 – 124/1	1,4610	70,53	6,77	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$	71,52	7,30
		Vв	47,4	178 – 180/1	1,4750	65,97	7,70	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8$	65,82	7,17
Ia	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$	IVг	7	102 – 105/2	1,5100	67,87	8,68	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$	67,30	8,16
		Vг	35	135 – 137/1	1,4970	62,02	7,29	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_6$	62,58	7,98
		VI	21	107 – 109/2	1,5140	62,07	9,11	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$	61,46	9,55
Iг	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	VII	7,3	98 – 101/1	1,4350	57,61	8,13	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		VIII	20,3	167 – 170/3	1,4420	60,01	8,03	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55
Iд	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	VII	13,6	98 – 102/1	1,4342	58,55	7,11	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		VIII	64,5	159 – 162/1	1,4425	50,08	7,03	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55
Iе	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	VII	11,5	97 – 100/1	1,4330	57,53	8,07	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		VIII	41,6	170 – 173/4	1,4420	56,07	8,00	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55
Iе	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$	IX	12,8	101 – 103/1	1,4836	57,47	8,04	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		X	26,5	160 – 162/1	1,4930	56,00	8,01	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55
Iж	$\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	IX	10,7	102 – 105/1	1,4370	57,51	8,03	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$	58,06	7,53
		X	14,2	158 – 160/1	1,4430	56,04	8,17	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	55,49	7,55

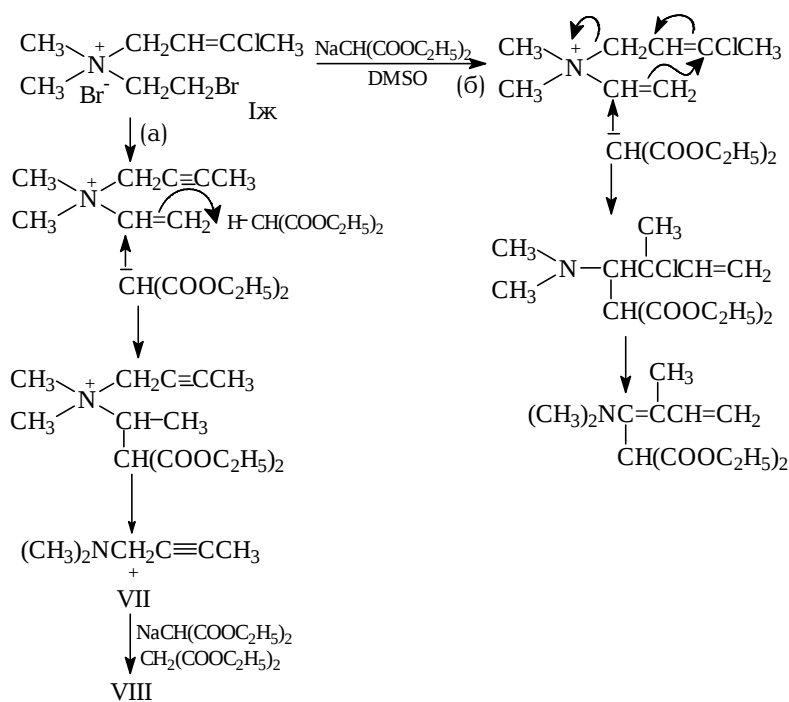
Таблица 2

ИК спектры и спектры ЯМР ^1H соединений IVa-г, Va-г, VIг, VII, VIII

Со еди не ни е	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д (J, Гц)
IVa	890, 920, 990, 1640, 1645, 3025, 3090 (C=C), 1070, 1130, 1735 (COO)	1,29 т (3H, CH_3 /7,1), 1,32 т (3H, CH_3 /7,1), 2,24 м (2H, CH_2), 4,23 к (2H, OCH_2 , /7,1), 4,30 к (2H, OCH_2 , /7,2), 5,02 дк (1H, =CH, /10,4, /2 1,5), 5,06 дк (1H, =CH, /17,0, /2 1,5), 5,79 ддт (1H, =CH, /17,0, /2 10,4, /3 6,5), 6,98 т (1H, =CH, /7,6) Спектр ЯМР ^{13}C : 14,21 и 14,26 (CH_3), 29,06 и 32,34 (CH_2), 61,32 и 61,35 (OCH_2), 115,97 (=CH $_2$), 136,8 (=CH), 129,19 (=C), 148,53 (=CH), 164,07 и 165,54 (C=O)
IVб	890, 1645, 3080 (C=CH), 1070, 1130, 1250, 1735 (COO)	1,29 т (6H, CH_3 /7,1), 1,75 с (3H, $\text{CH}_3\text{C=}$), 1,92 и 1,98 м (4H, CH_2), 4,02 к (4H, OCH_2 , /7,1), 4,32 и 4,35 с (2H, $\text{CH}_2\text{=}$), 6,97 т (1H, $\text{CH}_2\text{CH=}$, /7,6)
IVв	890, 920, 990, 1640, 3025, 3085 (CH=CH $_2$, C=CH), 700, 770, 1540, 1600, 1625, 3040, 3075 (C_6H_5), 1070, 1130, 1735 (COO)	1,30 (6H, CH_3CH_2 /7,1), 1,98 т (1H, CHC_6H_5 , /7,2), 2,65 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 4,18 к (4H, CH_3CH_2 /7,1), 5,10 м (2H, $\text{CH}_2\text{=}$), 5,90-6,01 м (2H, CH=), 7,10-7,26 м (5H, C_6H_5)
IVг	890, 920, 990, 1640, 3030, 3075 (CH=CH, C=CH), 1075, 1130, 1735 (COO), 1715 (C=O)	1,30 т (3H, CH_3CH_2 /7,1), 1,98 с (3H, CH_3CO), 2,19 м (2H, CH_2), 2,50 м (2H, CH_2), 4,15 к (2H, CH_3CH_2), 5,01 м (2H, $\text{CH}_2\text{=}$), 5,64-5,93 м (2H, CH=)
Va	920, 990, 1640, 3030, 3070 (CH=CH $_2$), 1075, 1125, 1735 (COO)	1,28 т (12H, CH_3CH_2 /7,1), 2,22- 2,38 м (4H, CH_2), 2,83 т (1H, CH_2CH , /7,2), 4,20 к (8H, CH_3CH_2), 5,0-5,11 м (2H, $\text{CH}_2\text{=}$), 5,70-5,87 м (1H, CH=)
Vб	890, 1645, 3080 (C=CH $_2$), 1075, 1135, 1735 (COO)	1,28 т (12H, CH_3CH_2 /7,1), 1,76 с (3H, $\text{CH}_3\text{C=}$), 2,25-2,42 м (4H, CH_2), 2,84 т (1H, CH_2CH , /7,2), 4,18 к (8H, CH_3CH_2), 4,60-4,65 с ((2H, $\text{CH}_2\text{=}$))

Продолжение таблицы 2

V _B	920, 990, 1640, 3030, 3085 (CH=CH ₂), 700, 765, 1540, 1600, 1625, 3040, 3070 (C ₆ H ₅), 1070, 1130, 1735 (COO)	1,28 т (12H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 1,95 м (1H, <u>CH</u> C ₆ H ₅), 2,85 т (1H, CH ₂ <u>CH</u> /7,2), 3,61 и 3,66 дд (2H, CHCOOEt /8,2), 4,29 к (8H, CH ₃ <u>CH</u> ₂), 5,12 м (2H, CH ₂ =), 5,90-6,01 м (1H, CH=), 5,64-5,93 м (5H, C ₆ H ₅)
V _Г	920, 990, 1640, 3030, 3080 (CH=CH ₂), 1070, 1130, 1735 (COO), 1675 (C=O)	1,28 т (6H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 1,98 с (6H, CH ₃ CO), 2,19 м (2H, CH ₂), 2,47 м (2H, CH ₂), 4,17 к (4H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ /7,2), 5,01 м (2H, CH ₂ =), 5,63-5,92 м (1H, CH=)
VI	890, 1660 (C=CH), 1070, 1135, 1725 (COO)	1,29 т (3H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 2,38 с (3H, CH ₃ C=), 2,92 с (6H, NCH ₃), 3,95 к (2H, CH ₃ <u>CH</u> ₂), 4,40 с (1H, CH=)
VII	1640, 3030, 3070 (CH=C), 1070, 1130, 1735 (COO)	1,83 д (3H, CH ₃ CH= /8,2), 1,28 т (6H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 4,03 к (4H, CH ₃ <u>CH</u> ₂), 5,90-6,02 м (1H, CH=)
VIII	1075, 1130, 1735 (COO)	1,31 д (3H, <u>CH</u> ₃ CH /9,0), 1,17 т (12H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ /7,1), 2,80 к (1H, CH ₃ <u>CH</u> / 7,2), 3,45 д (2H, CHCOOEt /7,2), 4,03 к (8H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ /7,1)
IX	890,1635, 3030, 3080 (C=CH), 1070, 1130, 1735 (COO), 1685 (C=O)	1,28 т (3H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,1), 1,35 д (3H, <u>CH</u> ₃ CH /8,7), 1,72 с (3H, (1H, CH ₃ CO), 4,28 к (2H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ /7,2), 5,90-6,01 м (1H, CH=)
X	1070, 1135, 1735 (COO),1685 (C=O)	1,29 т (6H, <u>CH</u> ₃ CH ₂ /7,2),1,32 д (3H, <u>CH</u> ₃ CH, /9,0), 1,72 с (6H, CH ₃ CO), 2,78 к (1H, CH ₃ <u>CH</u> , /7,1), 4,05 к (4H, CH ₃ <u>CH</u> ₂ , /7,1)



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектров, а чистота проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах “UR-20” и “Specord IR-75”, спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре “Varian Mercury-300” с частотой 300,075 МГц для протонов и 75,46 МГц для ядер атомов углерода в растворе ДМСО- d_6 - CCl_4 (1:3) и в CDCl_3 при 303 К. Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта ТМС. Анализ методом ГЖХ осуществлен на приборе “ЛХМ-80”, температура колонки 80-220°C (16 град/мин), 2000 мкм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Перегруппировка аммониевых солей Ia-в под действием натриймалонового или натрийацетоуксусного эфиров. К смеси 10,2 г (0,064 моля) малонового эфира или 8,2 г (0,064 моля) ацетоуксусного эфира в 12 мл ДМСО добавляли 1,5 г-ат натрия. Реакционную смесь перемешивали при 35-40°C до практически полного растворения натрия, после чего порциями добавляли 9 г (0,033 моля) испытуемой соли Ia и продолжали перемешивание при 45-50°C в течение 4 ч. Затем добавляли эфир и воду. Эфирный слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты сушили над сульфатом магния и перегоняли. Выходы и константы продуктов реакции приведены в табл. 1, а данные ИК и ЯМР ^1H спектров – в табл. 2.

Взаимодействие аммониевых солей Ig-ж с натриймалоновым и натрийацетоксусным эфирами проводилось аналогично.

ԱԼԻԼՎԻՆԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՊՄԱՏՐՈՂ ՎԵՐԱՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ CH-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Ս.Տ. ԳՈՇԱՐՅԱՆ

β,γ-Կրկնակի կապի հետ մեկտեղ α,β - կամ պոտենցյալ α,β -կրկնակի կապ պարունակող ամոնիումային աղերը CH-թթուների անիոնների ներկայությամբ ենթարկվում են 3,3-վերախմբավորման՝ կարբանիոնների ներառմամբ և դիմեթիլամինի էլիմինացմամբ: Ի տարբերություն ալիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի, պրոպարգիլային տիպի խմբեր պարունակող աղերը չեն մտնում վերախմբավորման մեջ:

SIGMATROPIC REARRANGEMENT OF ALLYL VINYLAMMONIUM SALTS IN PRESENCE OF CARBANIONS OF CH-ACIDS

V. S. HOVSEPYAN, A. V. BABAKHANYAN and S. T. KOCHARYAN

Ammonium salts, containing α,β- or potentially α,β-double bond side by side with β,γ- double bond, undergo 3,3-rearrangement with the including of carbanions and with the eliminating of dimethylamine in presence of carbanions of CH-acids. In contrast to the salts, containing groups of allyl types, the salts with the group of propargyl type don't participate in the rearrangement.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабалян А. Т. // ЖОрХ, 1982, т.18, вып. 11, с. 2442.
- [2] Brannock K. C., Burpitt K. D. // J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 3576.
- [3] Кочарян С.Т., Овсепян В.С., Бабаханян А. В., Карапетян В. Е., Паносян Г. А. // ЖОХ, 2004, т. 74, вып. 1, с 157.